

# Request Form for Translation

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.  
Translations

U. S. Serial No. : 09/904514  
Requester's Name: Paula Wenzel  
Phone No. : 308-4396  
Fax No. : \_\_\_\_\_  
Office Location: CP3 8E10  
Art Unit/Org. : 1743  
Group Director: \_\_\_\_\_  
Is this for Board of Patent Appeals? \_\_\_\_\_

PTO 2003-3644

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 5/21/03  
Date Needed By: 10/4/03  
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: \_\_\_\_\_

## Document Identification (Select One):

\*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*

1. ☒ **Patent** Document No. 05-275076  
Language Japanese  
Country Code JP  
Publication Date 10-22-93  
No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)  
2. ☐ **Article** Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
3. ☐ **Other** Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

## Document Delivery (Select Preference):

Delivery to nearest EIC/Office Date: 5.19.03 (STIC Only)  
Call for Pick-up Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)  
Fax Back KLI Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

STIC USE ONLY Copy of HMAT E. May 5.19.03

Copy/Search \_\_\_\_\_  
Processor: KPM  
Date assigned: 5/21/03  
Date filled: 5/21/03  
Equivalent found: No (Yes/No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_  
Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_

Translation  
Date logged in: 5.19.03  
PTO estimated words: \_\_\_\_\_  
Number of pages: 16  
In-House Translation Available: \_\_\_\_\_  
In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_  
Translator: \_\_\_\_\_ Name: DW  
Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: \_\_\_\_\_  
Returned: \_\_\_\_\_ Sent: 5.19.03  
Returned: 5.19.03

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

\_\_\_\_\_ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

\_\_\_\_\_ (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

\_\_\_\_\_ (Yes/No)

**WEST**[Generate Collection](#)[Print](#)

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

☐ 1. Document ID: JP 05275076 A

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Oct 22, 1993

PUB-NO: JP405275076A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05275076 A

TITLE: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: October 22, 1993

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TATSUMI, KUNIAKI

SAKABE, HIKARI

HIGUCHI, SHUNICHI

MABUCHI, AKIHIRO

NAKAGAWA, YOSHITERU

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL

OSAKA GAS CO LTD

APPL-NO: JP04066404

APPL-DATE: March 24, 1992

INT-CL (IPC): H01M 4/02; C23C 16/28; H01M 4/58; H01M 10/40

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a new negative electrode active substance capable of remarkably improving characteristics of a lithium secondary battery by coating the surface of a negative electrode carbon material with an amorphous carbon thin film.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery consists of a positive electrode body 1 of an electrolytic manganese dioxide, a separator 2 made of a polypropylene nonwoven cloth, a negative electrode body 3, an electrolyte of propylene carbonate in which one mol/litter of LiClO<sub>4</sub> is dissolved, a case 4, a sealing plate 5, and an insulating packing 6. The negative electrode body 3 is produced as follows: After 99 parts by weight of milled (0.1mm) of a graphitized carbon fiber is uniformly mixed and agitated in a liquid phase with one part by weight of dispersion of PTFE, it is dried into a paste-like state, Three milligrams of the obtained negative electrode substance are press- fitted to a nickel mesh so as to produce a negative electrode body 3 followed by vacuum drying, and subsequently accomodated in an image furnace of an infrared system, then a benzene vapor is fed so as to form an amorphous thin film of a decomposed carbon on the surface of the negative electrode body 3, resulting in the formation of the negative electrode body 3.

COPYRIGHT: (C) 1993, JPO&amp;Japio

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KMC
Draw	Desc	Clip	Img	Image							

☐ 2. Document ID: JP 05275076 A

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 22, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-371989

DERWENT-WEEK: 199347

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cathode for lithium sec. cells - comprises carbon@ coated with thin film of amorphous carbon, preventing material degradation

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

AGENCY OF IND SCI &amp; TECHNOLOGY

AGEN

OSAKA GAS CO LTD

OSAG

PRIORITY-DATA: 1992JP-0066404 (March 24, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05275076 A	October 22, 1993		004	H01M004/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05275076A	March 24, 1992	1992JP-0066404	

INT-CL (IPC): C23C 16/28; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 10/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05275076A

BASIC-ABSTRACT:

Cathode comprises carbon material coated with a thin film of amorphous carbon.

USE - Prevents degradation of the material from occurring.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: CATHODE LITHIUM SEC CELL COMPRISE CARBON@ COATING THIN FILM AMORPHOUS CARBON PREVENT MATERIAL DEGRADE

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B3;

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-E01C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-164979

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-287326

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KWC
Draw Desc	Clip Img	Image									

Generate Collection

Print

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-275076

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
C 2 3 C 16/28		7325-4K		
H 0 1 M 4/58				
10/40	Z			

審査請求 有 請求項の数 4(全 4 頁)

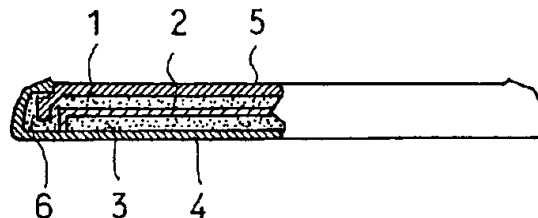
(21)出願番号	特願平4-66404	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成4年(1992)3月24日	(74)上記1名の指定代理人	工業技術院 大阪工業技術 試験所長 (外1名)
		(71)出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
		(74)上記1名の代理人	弁理士 三枝 英二
		(72)発明者	辰巳 国昭 大阪府池田市神田4丁目12-16
		(72)発明者	栄部 比夏里 大阪府箕面市箕面6丁目6-45-202
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極

(57)【要約】

【目的】リチウム二次電池の特性を大幅に改善し得る新しい負極活物質を提供することを主な目的とする。

【構成】負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極、およびカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極。

【請求項2】アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる請求項1に記載のリチウム二次電池用の負極。

【請求項3】カーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

【請求項4】アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる請求項3に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エネルギー密度、放電特性、サイクル特性などに優れたリチウム二次電池およびそれに用いる負極用材料に関する。

## 【0002】

【従来技術】負極活物質としてリチウムを使用し、正極活物質として金属カルコゲン化物或いは金属酸化物を使用し、電解液として非プロトン性有機溶媒に種々の塩を溶解させた溶液を使用する、いわゆるリチウム二次電池は、高エネルギー密度型二次電池として注目され、盛んに研究されている。

【0003】従来のリチウム電池では、負極活物質としてのリチウムは、箔状の単体で用いられることが多く、充放電を繰り返すと、樹枝状リチウムが析出して両極が短絡するため、充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有する。

【0004】樹枝状リチウムの析出を防止するために、負極活物質としてアルミニウム或いは鉛、カドミウムおよびインジウムを含む可溶性合金を使用して、充電時にリチウムを合金として析出させ、放電時にこの合金からリチウムを溶解させる方法が提案されている（米国特許4002492号参照）。しかしながら、このような方法によれば、樹枝状リチウムの析出は抑止できるものの、電池のエネルギー密度が低下する。

【0005】さらに、放電容量を向上させるために、カーボン材にリチウムを担持させることが試みられている。例えば、繊維状乃至粉末状のカーボン材にリチウムを担持させることが提案されている（特開昭63-114056号公報、特開昭62-268056号公報参照）。しかしながら、カーボン材をリチウムの担持体として使用するリチウム二次電池においても、有機溶媒として溶媒和する力の大きなものを使用する場合には、溶媒和された状態でリチウムイオンがカーボン層間にインターカレートする（コインターカレーション）という問題が生ずる。その結果、カーボン層が損傷を受けたり、破壊されたりして、電池のサイクル特性の急速な劣化を引き起こす。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、リチウム二次電池の特性を大幅に改善し得る新しい負極活物質を提供することを主な目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、リチウム二次電池において負極の構成要素として使用されるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングすることにより、カーボン層間へのインターカレーションが防止され、その目的を達成し得ることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、下記のリチウム二次電池およびその負極材料を提供するものである：

1. 負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極。

【0009】2. アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる上記項1に記載のリチウム二次電池用の負極。

【0010】3. カーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

【0011】4. アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる上記項3に記載のリチウム二次電池。

【0012】本発明において、負極の基本構成要素として用いられるカーボン材の由来（ピッチ系、石油系、PAN系など）、種類（炭素繊維、黒鉛化炭素繊維など）、形態（粉末、繊維状、ペレット、電極などの成形体など）などは、特に制限されない。

【0013】本発明においては、上記のカーボン材の表面にアモルファス炭素の薄膜を形成する。アモルファス炭素薄膜は、リチウムのインターカレーション反応を起こさずにリチウムを吸着するか、或いはインターカレーションしてもコインターカレーションしないという性質を具備している。その結果、このアモルファス炭素薄膜を通り抜ける際にリチウムイオンに溶媒和していた溶媒が脱離するので、溶媒和された状態でリチウムイオンがカーボン層にインターカレーション（コインターカレーション）しなくなり、その結果、カーボン層が損傷されたり、破壊されたりして、電池のサイクル特性が急速に劣化することが回避される。また、形成された炭素隔膜自体も、リチウムを吸蔵することができるので、単位当たりの放電容量は、炭素以外の薄膜を使用する場合に比して、増加する。

【0014】薄膜を形成する手法は、この様なアモルファス炭素が形成される限り、限定されるものではないが、CVD法、液相反応法などが例示される。

【0015】薄膜の厚さは、特に限定されるものではないが、通常0.01～10μm程度である。

【0016】本発明によるアモルファス炭素薄膜を形成

されたカーボン材は、常法に従ってリチウムを付与され、リチウム二次電池の負極活物質として使用される。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、負極活物質のカーボン層の損傷、破壊などによりリチウム二次電池のサイクル特性が急速に劣化することが抑制される。また、エネルギー密度を高めることができるので、負極活物質の単位当たりの放電容量は、アモルファス炭素以外の薄膜を使用する場合に比して、増加する。

【0018】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0019】実施例1

負極の作製

黒鉛化炭素繊維（SG-241、（株）ドナック製）のミルド（0.1mm）99重量部とPTFEのディスパージョン（D-1、ダイキン工業（株）製）1重量部（固形分として）とを液相で均一に混合攪拌した後、乾燥させ、ペースト状とした。この様にして得られた負極物質3mgをニッケルメッシュに圧着して、負極体を作製し、200℃で6時間真空乾燥した。

【0020】次いで、上記で得られた負極体を赤外線加熱方式のイメージ炉に収容し、1000℃でアルゴンをベースとするベンゼン蒸気を送給して、負極体表面に熱分解炭素のアモルファス薄膜を生成させた。

【0021】得られた負極体を作用極とし、対極および\*

\*参照極にリチウム金属を用いて、電位が0Vとなるまで負極体にリチウムを吸蔵させた。この操作における条件（電解液、電流密度など）は、以後行なう電池特性の測定条件と同様にした。

【0022】電池の作製

次いで、下記の構成材料を使用して、図1に断面図として示すリチウム二次電池を作製した。

【0023】正極体1…電解二酸化マンガ

ンセパレータ2…ポリプロピレン不織布

10 負極体3…上記で得られたもの

電解液… $\text{LiClO}_4$ を1モル/lの濃度で溶解させたプロピレンカーボネート

図1において、リチウム二次電池は、上記以外の構成部品として、電池は、ケース4、封口板5、絶縁パッキング6を備えている。

【0024】電池特性の測定

上記で得られたリチウム二次電池の放電特性を調べるために50mA/g（負極カーボン基準）の定電流条件下で充放電を行なった。放電容量は、電池電圧が2.0Vに低下するまでの容量とした。

【0025】なお、対照として、アモルファス炭素薄膜を形成しない黒鉛化炭素繊維（上記と同様のもの）を使用する負極体を用いた従来型のリチウム二次電池のについても、同一条件下に電池特性の測定を行なった。

【0026】結果は、表1に示す通りである。

【0027】

表 1

	放 電 容 量 (Ah/kg)	
	1サイクル	10サイクル
実施例1	220	215
対照	210	155

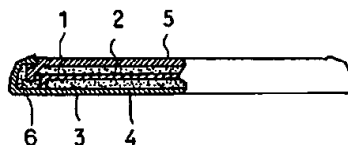
表1に示す結果から明らかな様に、本発明によるリチウム二次電池は、従来のリチウム二次電池に比して、コインターカレーションによるものと推測されるサイクル劣化が殆ど認められない。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得られた本発明のリチウム二次電池の断面図である。

※ 6…絶縁パッキング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 樋口 俊一  
大阪府箕面市牧落5丁目8番2-212

(72)発明者 馬淵 昭弘  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 中川 喜照  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-275076  
(43)Date of publication of application : 22.10.1993

(51)Int.Cl. H01M 4/02  
C23C 16/28  
H01M 4/58  
H01M 10/40

(21)Application number : 04-066404

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1992

(72)Inventor : TATSUMI KUNIAKI  
SAKABE HIKARI  
HIGUCHI SHUNICHI  
MABUCHI AKIHIRO  
NAKAGAWA YOSHITERU

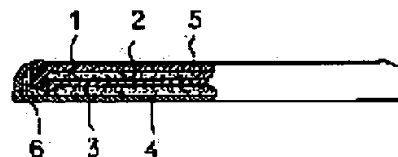
## (54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new negative electrode active substance capable of remarkably improving characteristics of a lithium secondary battery by coating the surface of a negative electrode carbon material with an amorphous carbon thin film.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery consists of a positive electrode body 1 of an electrolytic manganese dioxide, a separator 2 made of a polypropylene nonwoven cloth, a negative electrode body 3, an electrolyte of propylene carbonate in which one mol/litter of LiClO<sub>4</sub> is dissolved, a case 4, a sealing plate 5, and an insulating packing 6. The negative electrode body 3 is produced as follows: After 99 parts by weight of milled (0.1mm) of a graphitized carbon fiber is uniformly mixed and agitated in a liquid phase with one part by weight of dispersion of PTFE, it is dried into a paste-like state, Three milligrams of the obtained negative electrode substance are press- fitted to a nickel mesh so as to produce a negative electrode body 3 followed by vacuum drying, and subsequently accommodated in an image furnace of an infrared system, then a benzene vapor is fed so as to form an amorphous thin film of a decomposed carbon on the surface of the negative electrode body 3, resulting in the formation of the negative electrode body 3.

*Coat w/ Carbon  
Neg electrode  
Ni Substrate*



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.1992  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.02.1996  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

<b>(19)【発行国】</b> 日本国特許庁 (JP)	<b>(19)[ISSUING COUNTRY]</b> Japan Patent Office (JP)
<b>(12)【公報種別】</b> 公開特許公報 (A)	<b>(12)[GAZETTE CATEGORY]</b> Laid-open Kokai Patent (A)
<b>(11)【公開番号】</b> 特開平5-275076	<b>(11)[KOKAI NUMBER]</b> Unexamined Japanese Patent (1993-275076) Heisei 5-275076
<b>(43)【公開日】</b> 平成5年(1993)10月22日	<b>(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]</b> (1993.10.22)
<b>(54)【発明の名称】</b> リチウム二次電池用負極	<b>(54)[TITLE of the Invention]</b> The negative electrode for lithium secondary batteries
<b>(51)【国際特許分類第5版】</b> H01M 4/02 D C23C 16/28 7325-4K H01M 4/58 10/40 Z	<b>(51)[IPC Int. Cl. 5]</b> H01M 4/02 D C23C 16/28 7325-4K H01M 4/58 10/40 Z
<b>【審査請求】</b> 有	<b>[REQUEST FOR EXAMINATION]</b> Yes
<b>【請求項の数】</b> 4	<b>[NUMBER OF CLAIMS]</b> 4
<b>【全頁数】</b> 4	<b>[NUMBER OF PAGES]</b> 4
<b>(21)【出願番号】</b> 特願平4-66404	<b>(21)[APPLICATION NUMBER]</b> Japanese Patent Application (1992-66404)

Heisei 4-66404

**(22)【出願日】**  
平成4年(1992)3月24日

**(22)[DATE OF FILING]**  
(1992.3.24)

**(71)【出願人】**

**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

**【識別番号】**  
000001144

**[ID CODE]**  
000001144

**【氏名又は名称】**  
工業技術院長

**[NAME OR APPELLATION]**  
Chief of Agency of Industrial Science and  
Technology

**【住所又は居所】**  
東京都千代田区霞が関1丁目3  
番1号

**[ADDRESS or DOMICILE]**

**(74)【上記1名の指定代理人】**

**(74)[the designation representative of said 1  
name]**

**【氏名又は名称】**  
工業技術院 大阪工業技術試験  
所長 (外1名)

**[NAME OR APPELLATION]**  
Institute of technology Osaka technology  
examination head (et al.)

**(71)【出願人】**

**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

**【識別番号】**  
000000284

**[ID CODE]**  
000000284

**【氏名又は名称】**  
大阪瓦斯株式会社

**[NAME OR APPELLATION]**  
K.K., Osaka Gas

【住所又は居所】  
大阪府大阪市中央区平野町四丁  
目1番2号

[ADDRESS or DOMICILE]

(74)【上記1名の代理人】

(74)[AGENT for above 1 applicant(s)]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】  
三枝 英二

[NAME OR APPELLATION]  
Saegusa Eiji

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】  
辰巳 国昭

[NAME OR APPELLATION]  
Tatsumi Kuniaki

【住所又は居所】  
大阪府池田市神田4丁目12-1  
6

[ADDRESS or DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】  
栄部 比夏里

[NAME OR APPELLATION]  
Sakabe Hikari

【住所又は居所】  
大阪府箕面市箕面6丁目6-45  
-202

[ADDRESS or DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

**【氏名】**

樋口 俊一

**[NAME OR APPELLATION]**

Higuchi Toshikazu

**【住所又は居所】**大阪府箕面市牧落5丁目8番2-  
212**[ADDRESS or DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

馬淵 昭弘

**[NAME OR APPELLATION]**

Mabuchi Akihiro

**【住所又は居所】**大阪府大阪市中央区平野町四丁  
目1番2号 大阪瓦斯株式会  
社内**[ADDRESS or DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

中川 喜照

**[NAME OR APPELLATION]**

Nakagawa Yoshiteru

**【住所又は居所】**大阪府大阪市中央区平野町四丁  
目1番2号 大阪瓦斯株式会  
社内**[ADDRESS or DOMICILE]****(57)【要約】****(57)[ABSTRACT of the Disclosure]****【目的】**リチウム二次電池の特性を大幅に  
改善し得る新しい負極活物質を  
提供することを主な目的とする。**[PURPOSE]**It sets it as the main objectives to provide the  
new negative-electrode active material which  
can improve the characteristics of a lithium

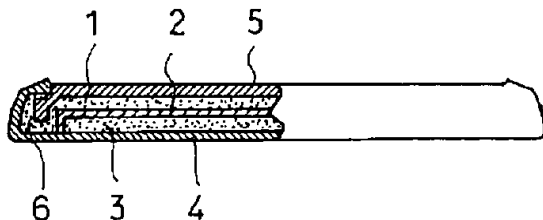
secondary battery sharply.

【構成】

負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたりチウム二次電池用の負極、およびカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

【CONSTITUTION】

The negative electrode for lithium secondary batteries which coated the faceside of a carbon material used as a component of a negative plate by the thin film of an amorphous carbon, and the lithium secondary battery which makes material which coated the faceside of a carbon material by the thin film of an amorphous carbon the component of a negative electrode.



【特許請求の範囲】

【CLAIMS】

【請求項1】

負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたりチウム二次電池用の負極。

【CLAIM 1】

The negative electrode for lithium secondary batteries which coated the faceside of a carbon material used as a component of a negative electrode by the thin film of an amorphous carbon.

【請求項2】

アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる請求項1に記載のリチウム二次電池用の負極。

【CLAIM 2】

The negative electrode for the lithium secondary batteries of Claim 1 which forms the thin film of an amorphous carbon by the CVD method.

**【請求項3】**

カーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

**[CLAIM 3]**

The lithium secondary battery which makes material which coated the surface of a carbon material by the thin film of an amorphous carbon the component of a negative electrode.

**【請求項4】**

アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる請求項3に記載のリチウム二次電池。

**[CLAIM 4]**

The lithium secondary battery of Claim 3 which forms the thin film of an amorphous carbon by the CVD method.

**【発明の詳細な説明】**

**[DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]**

**【0001】**

**[0001]**

**【産業上の利用分野】**

本発明は、エネルギー密度、放電特性、サイクル特性などに優れたリチウム二次電池およびそれに用いる負極用材料に関する。

**[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to the lithium secondary battery which was excellent in an energy density, discharge characteristics, cycle characteristics, etc., and the negative-electrode material used for it.

**【0002】**

**[0002]**

**【従来技術】**

負極活物質としてリチウムを使用し、正極活物質として金属カルコゲン化物或いは金属酸化物を使用し、電解液として非プロトン性有機溶媒に種々の塩を溶解させた溶液を使用する、いわゆるリチウム二次電池は、高エネルギー密

**[PRIOR ART]**

The so-called lithium secondary battery which uses lithium as a negative-electrode active material, uses a metal chalcogenide or a metallic oxide as a positive electrode active material, and uses the solution made to dissolve various salt in an aprotic organic solvent as electrolyte attracts attention as a

度型二次電池として注目され、盛んに研究されている。

high-energy density type secondary cell, it inquires briskly.

**[0003]**

従来のリチウム電池では、負極活物質としてのリチウムは、箔状の単体で用いられることが多く、充放電を繰り返すと、樹枝状リチウムが析出して両極が短絡するため、充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有する。

**[0003]**

In the conventional lithium cell, the lithium as a negative-electrode active material is used with a leaf-like simple substance in many cases, if a charge and discharge is repeated, since dendritic lithium will precipitate and two poles will short-circuit too hastily, it has the fault that the cycle life of a charge and discharge is short.

**[0004]**

樹枝状リチウムの析出を防止するために、負極活物質としてアルミニウム或いは鉛、カドミウムおよびインジウムを含む可融性合金を使用して、充電時にリチウムを合金として析出させ、放電時にこの合金からリチウムを溶解させる方法が提案されている(米国特許4002492号参照)。しかしながら、このような方法によれば、樹枝状リチウムの析出は抑止できるものの、電池のエネルギー密度が低下する。

**[0004]**

In order to prevent precipitate of dendritic lithium, the fusibility alloy which contains aluminium or lead, the cadmium, and an indium as a negative-electrode active material is used, lithium is precipitated as an alloy at the time of charging.

Lithium is dissolved from this alloy at the time of discharge.

The above-mentioned procedure is proposed (US Patent 4002492 reference).

However, according to such procedure, although precipitate of dendritic lithium can be restricted, the energy density of a battery falls.

**[0005]**

さらに、放電容量を向上させるために、カーボン材にリチウムを担持させることが試みられている。例えば、繊維状乃至粉末状のカーボン材にリチウムを担持させることが提案されている(特開昭63-114056号公報、特開昭62-268056号公報参照)。しかしながら、

**[0005]**

Furthermore, in order to improve a discharge capacity, making a carbon material carry lithium is tried.

For example, making a fibrous or powder-form carbon material carry lithium is proposed (Unexamined-Japanese-Patent No. 63-114056 and 62 to 268056 reference).

However, in the lithium secondary battery which

カーボン材をリチウムの担持体として使用するリチウム二次電池においても、有機溶媒として溶媒和する力の大きなものを使用する場合には、溶媒和された状態でリチウムイオンがカーボン層間にインターカレートする(コインターカレーション)という問題が生ずる。その結果、カーボン層が損傷を受けたり、破壊されたりして、電池のサイクル特性の急速な劣化を引き起こす。

uses a carbon material as a carrier body of lithium, when what has the big power which carries out solvation is used as an organic solvent, the problem that a lithium ion intercalates to a carbon interlayer where solvation is carried out (cointercalation) arises. Consequently, a carbon layer receives damage, and, it destroys and rapid degradation of the cycle characteristics of a battery is caused.

【0006】

【0006】

**【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明は、リチウム二次電池の特性を大幅に改善し得る新しい負極活物質を提供することを主な目的とする。

**【PROBLEM to be solved by the Invention】**

Therefore, this invention sets it as the main objectives to provide the new negative-electrode active material which can improve the characteristics of a lithium secondary battery sharply.

【0007】

【0007】

**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記のような技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、リチウム二次電池において負極の構成要素として使用されるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングすることにより、カーボン層間へのインターカレーションが防止され、その目的を達成し得ることを見出し

**【MEANS to solve the Problem】**

This inventor repeated earnestly research in view of the present condition of the above techniques.

Consequently, it prevents the intercalation to a carbon interlayer by coating the surface of the carbon material used as a component of a negative electrode in a lithium secondary battery by the thin film of an amorphous carbon, it discovered that the objective could be

た。

attained.

**【0008】**

即ち、本発明は、下記のリチウム二次電池およびその負極材料を提供するものである：

1. 負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極。

**【0008】**

That is, this invention provides a following lithium secondary battery and its negative-electrode material:

1. Negative electrode for lithium secondary batteries which coated the surface of carbon material used as component of negative electrode by thin film of amorphous carbon.

**【0009】**

2. アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる上記項1に記載のリチウム二次電池用の負極。

**【0009】**

2. Negative electrode for lithium secondary batteries of said claim 1 which forms thin film of amorphous carbon by CVD method.

**【0010】**

3. カーボン材の表面をアモルファス炭素の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

**【0010】**

3. Lithium secondary battery which makes material which coated the surface of a carbon material by the thin film of an amorphous carbon the component of a negative electrode.

**【0011】**

4. アモルファス炭素の薄膜をCVD法により形成してなる上記項3に記載のリチウム二次電池。

**【0011】**

4. Lithium secondary battery of said claim 3 which forms thin film of amorphous carbon by CVD method.

**【0012】**

本発明において、負極の基本構成要素として用いられるカーボン材の由来(ピッチ系、石油系、PAN系など)、種類(炭素繊維、黒鉛化炭素繊維など)、形態(粉末、繊維状、ペレット、電極などの成形体など)などは、特に制限され

**【0012】**

In this invention, it does not limit the origins (pitch -based, petroleum -based, PAN -based, etc.) of the carbon material used as a basic-composition component of a negative electrode, kinds (carbon fiber, graphitized-carbon fiber, etc.), forms (moldings, such as a powder, fibrous, a pellet, and an

ない。

electrode etc.), etc.

**[0013]**

本発明においては、上記のカーボン材の表面にアモルファス炭素の薄膜を形成する。アモルファス炭素薄膜は、リチウムのインターカレーション反応を起こさないでリチウムを吸着するか、或いはインターカレーションしてもコインターカレーションしないという性質を具備している。その結果、このアモルファス炭素薄膜を通り抜ける際にリチウムイオンに溶媒和していた溶媒が脱離するので、溶媒和された状態でリチウムイオンがカーボン層にインターカレーション(コインターカレーション)しなくなり、その結果、カーボン層が損傷されたり、破壊されたりして、電池のサイクル特性が急速に劣化することが回避される。また、形成された炭素隔膜自体も、リチウムを吸蔵することができるので、単位当たりの放電容量は、炭素以外の薄膜を使用する場合に比して、増加する。

**[0014]**

薄膜を形成する手法は、この様なアモルファス炭素が形成される限り、限定されるものではないが、CVD法、液相反応法などが例示される。

**[0015]**

**[0013]**

The thin film of an amorphous carbon is formed in the surface of the above-mentioned carbon material in this invention.

An amorphous carbon thin film absorbs lithium without causing the intercalation reaction of lithium.

Or cointercalation is not carried out even if it carries out an intercalation.

Above-mentioned character is comprised.

Consequently, when passing through this amorphous carbon thin film, the solvent which was carrying out solvation to the lithium ion detaches.

Therefore, where solvation is carried out, a lithium ion will not carry out an intercalation (cointercalation) to a carbon layer, consequently, a carbon layer is damaged.

It destroys, it avoids that the cycle characteristics of a battery degrade quickly.

Moreover, the formed carbon diaphragm itself can also occlude lithium.

Therefore, the discharge capacity per unit is compared when using thin films other than a carbon, it increases.

**[0014]**

The approach of forming a thin film is not limited as long as such an amorphous carbon is formed.

However, it illustrates a CVD method, the liquid-phase reacting method, etc.

**[0015]**

薄膜の厚さは、特に限定されるものではないが、通常0.01～10  $\mu\text{m}$ 程度である。

In particular the thickness of a thin film is not limited.

However, it is usually about 0.01 to 10 micrometer.

**[0016]**

本発明によるアモルファス炭素薄膜を形成されたカーボン材は、常法に従ってリチウムを付与され、リチウム二次電池の負極活物質として使用される。

**[0016]**

According to a conventional method, it provides in lithium the carbon material which had the amorphous carbon thin film by this invention formed, it is used as a negative-electrode active material of a lithium secondary battery.

**[0017]****[0017]****【発明の効果】**

本発明によれば、負極活物質のカーボン層の損傷、破壊などによりリチウム二次電池のサイクル特性が急速に劣化することが抑制される。また、エネルギー密度を高めることができるので、負極活物質の単位当たりの放電容量は、アモルファス炭素以外の薄膜を使用する場合に比して、増加する。

**[ADVANTAGE of the Invention]**

According to this invention, it is suppressed that the cycle characteristics of a lithium secondary battery degrade quickly by damage on the carbon layer of a negative-electrode active material, destruction, etc.

Moreover, an energy density can be raised.

Therefore, the discharge capacity per unit of a negative-electrode active material is compared when using thin films other than an amorphous carbon, it increases.

**[0018]****[0018]****【実施例】**

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

**[EXAMPLES]**

An Example is shown below, the characteristics of this invention are clarified further.

**[0019]****[0019]**

## 実施例1

## 負極の作製

黒鉛化炭素繊維 (SG-241、(株)ドナック製) のミルド (0.1 mm) 99重量部とPTFEのディスパーション (D-1、ダイキン工業 (株) 製) 1重量部 (固形分として) とを液相で均一に混合攪拌した後、乾燥させ、ペースト状とした。この様にして得られた負極物質 3 mg をニッケルメッシュに圧着して、負極体を作製し、200°Cで6時間真空乾燥した。

## 【0020】

次いで、上記で得られた負極体を赤外線加熱方式のイメージ炉に收容し、1000°Cでアルゴンをベースとするベンゼン蒸気を送給して、負極体表面に熱分解炭素のアモルファス薄膜を生成させた。

## 【0021】

得られた負極体を作用極とし、対極および参照極にリチウム金属を用いて、電位が0Vとなるまで負極体にリチウムを吸蔵させた。この操作における条件 (電解液、電流密度など) は、以後行なう電池特性の測定条件と同様にした。

## Example 1

## Production of a negative electrode

It is made to dry after mix and stirring uniformly 99 weight-parts (0.1 mm) of mild of the graphitized-carbon fiber (SG-241, Product made from Donac Co., Ltd. ), and 1 weight-part (D-1, Daikin Industry, LTD.) (on a solid basis) of dispersions of PTFE by the liquid phase.

It considered as the shape of a paste.

Thus, 3 mg of obtained negative-electrode materials is crimped to a nickel mesh by pressure, a negative-electrode object is produced, it vacuum-dried by 200 degrees-Celsius for 6 hours.

## 【0020】

Subsequently, the negative-electrode object acquired above is held in the image furnace of an infrared-heating system, the benzene vapour which uses argon as a base by 1000 degrees-Celsius is supplied, the negative-electrode body surface was made to generate the amorphous thin film of a pyrolytic carbon.

## 【0021】

Let the acquired negative-electrode object be a working electrode, a lithium metal is used for a counter electrode and a reference pole, and occlusion of the lithium was carried out to the negative-electrode object until an electric potential was set to 0V.

The conditions (electrolyte, current density, etc.) in this operation were made to be the same as that of the measurement conditions of the battery characteristics performed henceforth.

**【0022】**電池の作製

次いで、下記の構成材料を使用して、図1に断面図として示すリチウム二次電池を作製した。

**【0022】**

## Production of a battery

Subsequently, the following constituent material is used, the lithium secondary battery shown as sectional drawing in FIG. 1 was produced.

**【0023】**

正極体1…電解二酸化マンガン  
セパレータ2…ポリプロピレン不織布

負極体3…上記で得られたもの  
電解液… $\text{LiClO}_4$ を1モル/lの濃度で溶解させたプロピレンカーボネート

図1において、リチウム二次電池は、上記以外の構成部品として、電池は、ケース4、封口板5、絶縁パッキング6を備えている。

**【0023】**

Positive-electrode object 1... Electrolytic manganese dioxide

Separator 2... Polypropylene nonwoven fabric

Negative-electrode object 3... What was obtained above

Electrolyte... Propylene carbonate in which  $\text{LiClO}_4$  was melted by the density of 1 mol/l

In FIG. 1, the battery is equipped with case 4, the sealing board 5, and the insulated packing 6 as components other than the above by the lithium secondary battery.

**【0024】**電池特性の測定

上記で得られたリチウム二次電池の放電特性を調べるために50mA/g(負極カーボン基準)の定電流条件下で充放電を行なった。放電容量は、電池電圧が2.0Vに低下するまでの容量とした。

**【0024】**

## A measurement of battery characteristics

In order to investigate the discharge characteristics of the lithium secondary battery obtained above, the charge and discharge was performed on the constant-current conditions of 50 mA/g (negative-electrode carbon reference standard).

The discharge capacity was made into the capacity until a cell voltage falls to 2.0V.

**【0025】**

なお、対照として、アモルファス炭素薄膜を形成しない黒鉛化炭素繊維(上記と同様のもの)を使用

**【0025】**

In addition, battery characteristics were measured on the same conditions also with the lithium secondary battery of the conventional

する負極体を用いた従来型のリチウム二次電池のについても、同一条件下に電池特性の測定を行なった。

type using the negative-electrode object which uses the graphitized-carbon fiber (thing similar to the above) which does not form an amorphous carbon thin film as a control.

**【0026】**

結果は、表1に示す通りである。

**【0026】**

A result is as showing to Table 1.

**【0027】**

表 1

放 電 容 量 (Ah/kg)

1サイクル                      10サイクル

実                      施                      例                      1

220                                      215

対                                      照

210                                      155

表1に示す結果から明らかな様に、本発明によるリチウム二次電池は、従来のリチウム二次電池に比して、コインターカレーションによるものと推測されるサイクル劣化が殆ど認められない。

**【0027】**

Table 1

Discharge capacity (Ah/kg)

1 cycle                                      10 cycles

Example 1                                      220

215

Control                                      210

155

It is clear from the result shown to Table 1.

The lithium secondary battery by this invention is compared with the conventional lithium secondary battery, the cycle degradation assumed to be based on cointercalation is hardly accepted.

**【図面の簡単な説明】****[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]****【図1】**

図1は、実施例1で得られた本発明のリチウム二次電池の断面図である。

**[FIG. 1]**

FIG. 1 is sectional drawing of the lithium secondary battery of this invention obtained in Example 1.

**【符号の説明】**

1…正極  
2…セパレータ

**[Description of Symbols]**

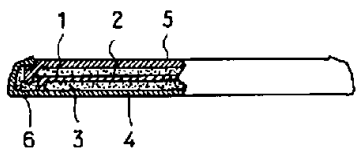
1... Positive electrode  
2... Separator

3…負極  
4…ケース  
5…封口板  
6…絶縁パッキング

3... Negative electrode  
4... Case  
5... Sealing board  
6... Insulated packing

【図1】

【FIG. 1】





## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)